

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-053522

(43)Date of publication of application : 27.02.1996

(51)Int.Cl.

C08F290/06

(21)Application number : 06-212089

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.08.1994

(72)Inventor : YAMASHITA SEIJI

IDA YOSHIMI

HISADA NOBUO

OOGOYA NAMI

YAMAUCHI SUNAO

(54) DISPERSANT FOR AQUEOUS SLURRY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a dispersant for a powdery aqueous slurry suitable for calcium carbonate etc., having low viscosity and excellent stability with the elapse of time, comprising a specific copolymer.

CONSTITUTION: This powdery aqueous slurry comprises (A) preferably 20–90wt.% of an α , β -unsaturated carboxylic acid (salt) such as (meth)acrylic acid, itaconic acid, maleic acid or fumaric acid, (B) preferably 5–60wt.% a (meth)acrylate of an adduct of a 6–30C monool with ethylene oxide (the number of addition mols is 15–50) (C) preferably 5–50wt.% of a hydrophobic unsaturated monomer such as an aromatic ethylenically unsaturated monomer, e.g. styrene and optionally (d) preferably 0–30wt.% of a copolymerizable monomer such as (meth) acrylamide and has 1,000–500,000 weight average molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平8-53522

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51)Int.Cl.
C 0 8 F 290/06

識別記号 庁内整理番号
M R S

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平6-212089

(22)出願日 平成6年(1994)8月11日

(71)出願人 000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(72)発明者 山下聖二
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72)発明者 位田好美
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72)発明者 久田伸夫
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系スラリー用分散剤

(57)【要約】

【構成】 α 、 β 不飽和カルボン酸(塩)、モノオール(炭素数6~30)エチレンオキサイド付加物(エチレンオキサイド付加モル数15~50)の(メタ)アクリル酸エステルと疎水性不飽和单量体と必要によりこれらと共に重合可能な他の单量体との共重合体を必須成分とする粉体水系スラリー用分散剤。

【効果】 低粘度で経時安定性のよい炭酸カルシウムなどの粉体の高濃度水系スラリーが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) α 、 β -不飽和カルボン酸(塩)と、(b) 炭素数6～30のモノオールのエチレンオキサイド付加物(付加モル数1.5～5.0)の(メタ)アクリレートと、(c) 疎水性不飽和单量体と、必要により、(d) 共重合可能な他の单量体との共重合体(A)からなることを特徴とする粉体水系スラリー用分散剤。

【請求項2】 (a) が、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1記載の分散剤。

【請求項3】 (c) が、芳香族エチレン性不飽和单量体、脂肪族エチレン性不飽和单量体および炭素数1～20のアルキル基を有する(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種の单量体である請求項1または2記載の分散剤。

【請求項4】 該共重合体(A)が、重量基準で、(a)を20～90%、(b)を5～60%、(c)を5～50%、(d)を0～30%構成単位として含有する共重合体である請求項1～3のいずれか記載の分散剤。

【請求項5】 共重合体(A)の重量平均分子量が、1,000～500,000である請求項1～4のいずれか記載の分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特定の共重合体からなる水系スラリー用分散剤に関する。さらに詳しくは、本発明は低粘度で経時変化が少なく、高濃度の粉体水系スラリーを得ることができる分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、炭酸カルシウム、フェライト、酸化チタン、カーボンブラック、セメント、石膏、タルク、フタロシアニンブルーなどの粉体の水系スラリー用分散剤としては、アクリル酸重合体のナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム塩；アクリル酸と他の共重合性モノマー(不飽和ジカルボン酸、スルホン基含有モノマーなど)との共重合体のナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム塩(例えば特公昭56-47131号公報)；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの分散剤は高濃度粉体水系スラリーを得ようとする場合は、粘度低下効果や粘度の経時安定性付与効果においてまだ満足すべきものではないという問題点がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、高濃度化しても低粘度で経時安定性のよい粉体水系スラリーを製造し得る分散剤について鋭意検討した結果、本発明に到

達した。すなわち本発明は、(a) α 、 β -不飽和カルボン酸(塩)と、(b) 炭素数6～30のモノオールのエチレンオキサイド付加物(付加モル数1.5～5.0)の(メタ)アクリレートと、(c) 疎水性不飽和单量体と、必要により、(d) 共重合可能な他の单量体との共重合体(A)からなることを特徴とする粉体水系スラリー用分散剤である。

【0005】 本発明において、(a)の α 、 β -不飽和カルボン酸(塩)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはその無水物；並びにこれら α 、 β -不飽和カルボン酸のアルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウムなど)塩、アルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウムなど)塩、アンモニウム塩、有機アミン(アルカノールアミン、低級アルキルアミンなど)塩、これらの2種以上の併用などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、これらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩およびこれらの2種以上の併用である。

【0006】 (b)の炭素数6～30のモノオールのエチレンオキサイド1.5～5.0モル付加物の(メタ)アクリレートにおいて、該モノオールの炭素数は通常6～30、好ましくは10～20であり、エチレンオキサイドの付加モル数は、通常1.5～5.0、好ましくは2.0～4.0である。

【0007】 炭素数6～30のモノオール残基としては、直鎖もしくは分枝のアルキル基もしくはアルケニル基、直鎖もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基もしくはフェニルアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、直鎖または、分枝のアルキル基、アルケニル基もしくはフェニルアルキル基で置換されていてもよいフェニルアルキル基などが挙げられる。

【0008】 (b)の具体例としては以下の1)～5)の化合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

- 1) ノニルフェノールエチレンオキサイド2.0モル付加物の(メタ)アクリレート
- 2) ジスチレン化フェノールエチレンオキサイド3.0モル付加物の(メタ)アクリレート
- 3) ベンジルアルコールエチレンオキサイド1.5モル付加物の(メタ)アクリレート
- 4) ラウリルアルコールエチレンオキサイド3.0モル付加物の(メタ)アクリレート
- 5) ステアリルアルコールエチレンオキサイド4.0モル付加物の(メタ)アクリレート

【0009】 (c)の疏水性不飽和单量体としては、例えば次の(c1)～(c4)が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

(c 1) 芳香族エチレン性不飽和単量体：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類、ビニルナフタレン類、ジクロルスチレン等のスチレン類のハロゲン置換体など

(c 2) 脂肪族エチレン性不飽和単量体：エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、ブタジエン、イソブレンなど

(c 3) 脂環式エチレン性不飽和単量体：シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなど

(c 4) 炭素数1～50のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート：メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート

(c 1)～(c 4)のうち好ましいものは、(c 1)、(c 2)、および(c 4)のうちアルキル基の炭素数が1～20のものである。

【0010】(d)の共重合可能な他の単量体は(a)、(b)、(c)と共に重合可能な他の単量体であり、必要により用いられる。(d)としては、例えば次の(d 1)～(d 3)が挙げられる。

(d 1) アミド含有エチレン性不飽和単量体：(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど

(d 2) ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和単量体：ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど

(d 3) (b)以外のポリアルキレングリコール鎖を有するエチレン性不飽和単量体：ポリエチレングリコール(分子量300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量500)モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド10モル付加物(メタ)アクリレートなど

(d 1)～(d 3)のうち好ましいものは、(d 2)および(d 3)である。

【0011】該共重合体(A)を構成する単量体の割合は、重量基準で、(a)が通常20～90%、好ましくは30～60%；(b)が通常5～60%、好ましくは10～40%；(c)が通常5～50%、好ましくは10～40%；(d)が通常0～30%、好ましくは0～20%である。

【0012】共重合体(A)の重量平均分子量は、通常1,000～500,000、好ましくは3,000～100,000である。さらに好ましくは7,000～50,000である。分子量が1,000未満では、分

散剤の使用量を多く必要とするとともに、粘度低下効果が不十分であり、また分子量が500,000を超える場合にも粘度低下効果が不十分である。

【0013】共重合体(A)の製法はとくに制限はなく、例えば溶液重合法により製造できる。溶液重合法による場合を例示すると、(a)と、(b)と、(c)と、必要により(d)とを、溶剤【例えば、水、イソブロピルアルコール、トルエン、エチレンジクロライド、メチルエチルケトン、これらの2種以上の混合溶媒など】中で通常50～150℃で常圧または加圧下で重合する。重合にはラジカル重合開始剤(過硫酸塩、アソビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなど)を(a)～(d)の合計重量に対し、通常0.1～1.5重量%用いる。必要により、連鎖移動剤(ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸、メルカブトエタノールなど)を用いる。(a)として α 、 β -不飽和カルボン酸を用いた場合は重合後必要により中和剤を用いて共重合体の完全もしくは部分中和塩とする。反応に用いた有機溶剤は必要により留去することができる。

【0014】本発明において、該粉体としては、炭酸カルシウム、フェライト、酸化チタン、カーボンブラック、セメント、石膏、タルク、フタロシアニンブルーなどの粉体が挙げられる。本発明の分散剤を用いて粉体を水性溶媒中に分散を行う場合、分散剤の固形分当りの使用量は、粉体に対して通常0.01～1.0重量%、好ましくは0.05～5重量%である。0.01%未満では粘度低下効果が不十分であり、また1.0重量%を超える場合には水系スラリーの粘度が経時的に増加する。

【0015】本発明の分散剤を使用して、粉体の水系分散物を得る方法としては、通常の分散方法でよく、例えば本発明の分散剤を溶解した水性溶液中に粉体を添加して攪拌、混合する方法が挙げられる。水性溶液としては水、水と水溶性有機溶媒【例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、エチレンジコールなど】との混合溶液が挙げられる。この攪拌、混合には高速ディスパー、ホモミキサー、ボールミルなど一般に用いられる攪拌装置を使用することができる。また、他の方法としては、粉体の原鉱石または粗粒子を湿式粉碎する際に同時に本発明の分散剤を添加し、分散物とする方法が挙げられる。

【0016】

【実施例】以下に、実施例により、本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。各例中、部および%はとくに断わらない限り重量基準である。

実施例1

反応容器に、水50部、イソブロピルアルコール160部を仕込み、窒素置換した後、80℃迄昇温し、攪拌下、ポリオキシエチレン(n=35)ラウリルエーテルのアクリレート13.5部、メタアクリル酸36.0

部、メタアクリル酸ブチルエステル22.5部、メタクリル酸ヒドロキシエチル9部の混合したものと、過硫酸ナトリウム10%水溶液27部を同時に5時間かけて滴下し反応した。さらに同温度で1時間熟成した後、水酸化ナトリウム30%水溶液5.5部で中和した後、イソプロピルアルコールを除き、固体分25%になる量の水を加えて重量平均分子量10,000の共重合体を得た。

【0017】実施例2, 3

単量体組成を表1に示したように代えた他は、実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0018】実施例4

単量体組成を表1に示したように、ならびに反応容器への水25部、イソプロピルアルコール80部に代えた他は、実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0019】実施例5

反応容器に、エチレンジクロライド210部、無水マレイン酸45部を仕込み、窒素置換した後、80℃迄昇温し、攪拌下、ポリオキシエチレン($n=35$)ラウリルエーテルのアクリレート13.5部、スチレン31.5部の混合したものと、アゾビスイソブチルニトリル10%エチレンジクロライド溶液9部を同時に3時間かけて滴下し反応した。さらに同温度で1時間熟成した後、水酸化ナトリウム30%水溶液61.2部で中和した後、ジエチレンクロライドを除き、固体分30%になる量の水を加えて重量平均分子量12,000の共重合体を得た。

* 得た。

【0020】実施例6~8

単量体組成を表1に示したように代え、また中和剤をアンモニア水に代えて、実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0021】比較例1

反応容器に、水240部、イソプロピルアルコール120部を仕込み、窒素置換した後、80℃迄昇温し、攪拌下、スチレンスルホン酸ナトリウム13.5部、メタクリル酸54.0部、メタクリルアミド20.3部の混合したものと、過硫酸ナトリウム10%水溶液27部を同時に5時間かけて滴下し反応した。さらに同温度で1時間熟成した後、イソプロピルアルコールを除き、固体分25%になる量の水を加えて重量平均分子量10,000の共重合体を得た。

【0022】比較例2

単量体組成を表1に示したように代えた他は、比較例1と同様にして共重合体を得た。

【0023】比較例3, 4

20 単量体組成を表1に示したように代えた他は、実施例6~8と同様にして共重合体を得た。

【0024】比較例5, 6

市販品を用いた。

【0025】

【表1】

共重合体を構成する単量体の組成(重量%) 重量平均分子量	
実 1 (a-1)/(b-1)/(c-1)/(d-3) = 50/15/25/10	10,000
実 2 (a-1)/(b-2)/(c-2)/(d-2) = 55/20/15/10	8,000
施 3 (a-1)/(b-1)/(c-1)/(d-1) = 40/15/30/15	20,000
例 4 (a-1)/(b-3)/(c-1) = 35/35/30	50,000
例 5 (a-3)/(b-1)/(c-2) = 60/10/30	12,000
例 6 (a-5)/(b-2)/(c-2)/(d-3) = 55/20/15/10	8,000
例 7 (a-4)/(b-2)/(c-1) = 50/25/25	10,000
例 8 (a-4)/(b-1)/(c-2) = 60/20/20	8,500
比 1 (a-2)/(d-4)/(d-5) = 15/60/25	10,000
比 2 (a-2)/(d-4)/(d-5) = 55/28/17	18,000
比 3 (a-4) = 100	10,000
比 4 (a-5)/(c-1) = 75/25	9,000
比 5 ナフタリンスルホン酸ホルマリン結合物のナトリウム塩	2,500
比 6 (a-3)/(c-3) = 74/26	8,000

【0026】注) 表1中の各記号は次のものを示す。

a-1: メタクリル酸ナトリウム

a-2: メタクリル酸

a-3: マレイン酸ジナトリウム

a-4: アクリル酸アンモニウム

a-5: メタクリル酸アンモニウム

b-1: アクリル酸とポリオキシエチレン($n=35$)

50 ラウリルエーテルのエステル

b-2 : メタクリル酸とポリオキシエチレン (n=2)
 8) オレイルエーテルのエステル
 b-3 : アクリル酸とポリオキシエチレン (n=10)
 ノニルフェニルエーテルのエステル
 c-1 : メタアクリル酸ブチルエステル
 c-2 : スチレン
 c-3 : イソブチレン
 d-1 : ポリオキシプロピレン (n=8) モノメタクリ
 レート
 d-2 : アクリル酸とポリキシエチレン (n=10) × 10
 チルエーテルのエステル
 d-3 : メタクリル酸ヒドロキシエチル
 d-4 : スチレンスルホン酸ナトリウム

* d-5 : メタクリルアミド

【0027】試験例1

水25部と本発明または比較用の分散剤各々（実施例1～5、比較例1、2）とを均一に溶解した各水溶液に重炭酸カルシウムの鉱石を75部添加し、サンドグラインダーを用いて30分攪拌分散させた。各分散剤の添加量（重炭酸カルシウムに対する分散剤固形分の重量%）は表2に示す。得られた75重量%炭酸カルシウム水性スラリーの製造直後、および7日後の粘度をB.L.粘度計を用いて25℃、60 rpmの条件で測定した。表2に試験結果を示す。

【0028】

【表2】

	分散剤添加量 (%)	炭酸カルシウム水スラリー粘度 (c p s, 25℃)	
		製造直後	7日後
実施例 1	0.2	140	160
実施例 2	0.2	170	180
実施例 3	0.2	120	140
実施例 4	0.2	120	130
実施例 5	0.2	130	150
比較例 1	0.2	320	430
比較例 2	0.2	380	630

【0029】試験例2

水100部と本発明または比較用の分散剤各々（実施例6～8および比較例3、4）を均一に溶解した水溶液にフェライトを233部添加し、ホモキサーを用いて30分攪拌分散させた。各分散剤の添加量（フェライトに対する分散剤固形分の重量%）は表3に示す。得られた7

※0重量%フェライト水性スラリーの製造直後、および7日後の粘度をB.L.粘度計を用いて25℃、60 rpmの条件で測定した。表3に試験結果を示す。

【0030】

【表3】

	分散剤添加量 (%)	フェライト水スラリー粘度 (c p s, 25℃)	
		製造直後	7日後
実施例 6	0.2	100	130
実施例 7	0.2	130	150
実施例 8	0.2	120	140
比較例 3	0.2	350	470
比較例 4	0.2	400	580

【0031】試験例3

2Lのステンレス製ボールミルに、水375部と本発明および比較用の分散剤各々（実施例1～3および比較例

1、2）を均一に溶解した水溶液にカーボンブラックを125部添加し、15時間攪拌分散させた。各分散剤の添加量（カーボンブラックに対する分散剤固形分の重

量)は表4に示す。得られた25重量%カーボンブラック水性スラリーの製造直後、および7日後の粘度をBL
粘度計を用いて25°C、60 rpmの条件で測定した。* 【表4】

分散剤	分散剤添加量	カーボンブラック水スラリー粘度	
		(cps, 25°C)	
	(%)	製造直後	7日後
実施例 1	10	15	19
実施例 2	10	12	18
実施例 3	10	11	19
比較例 1	10	350	820
比較例 2	10	80	150

【0033】試験例4

実施例1~3および比較例6および7のセメント分散剤を用いて、コンクリート配合物を作り、コンクリートミキサーを用いて分散物を得た。コンクリートの配合は単位セメント量320Kg/m³、水/セメント比5.5

%、細骨材率46%である。セメントの分散性(スランプで表す。)、凝結時間、圧縮強度を測定し表5、表6※

※の結果を得た。なお、コンクリートの温度は20°C、圧縮強度は20°C水中養生時の値である。表5、6に示すように、発明品を分散剤として使用した場合は、スランプが少なく、またセメント強度に優れた分散剤であることが認められる。

【0034】

【表5】

分散剤	添加量	スランプ cm				空気量
		経過時間(分)				
		%/セメント	0	30	60	90
実施例1	0.10	18.1	17.0	16.5	16.0	4
実施例2	0.10	18.0	17.4	16.7	16.2	4
実施例3	0.10	18.0	17.2	16.6	16.1	4
比較例5	0.20	18.3	16.0	14.0	10.0	4
比較例6	0.10	18.0	16.5	15.0	12.0	4

注)スランプ: JIS A-1101(コンクリートのスランプ試験方法)による。

【0035】

40 【表6】

分散剤	凝結時間		圧縮強度	
	始 発 時間. 分	終 結 時間. 分	7 日 Kgf/cm ²	28 日 Kgf/cm ²
実施例1	6. 26	7. 56	229	330
実施例2	6. 35	7. 46	225	337
実施例3	5. 30	7. 43	222	335
比較例5	5. 37	7. 42	224	330
比較例6	5. 42	7. 46	220	336

注) 分散剤添加量は表5と同様。

凝結時間: J I S A-6204 (付属書) による。

圧縮強度:

供試体: J I S A-1132 (コンクリートの強度試験用供試体の作り方) による。

試験法: J I S A-1108 (コンクリートの圧縮強度の試験方法) による。

【0036】

【発明の効果】本発明の分散剤を用いて粉体を分散する* などの高濃度水系スラリーが得られる。

* ことにより、低粘度で経時安定性のよい炭酸カルシウム

フロントページの続き

(72)発明者 大鋸谷奈美

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 山内直

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内